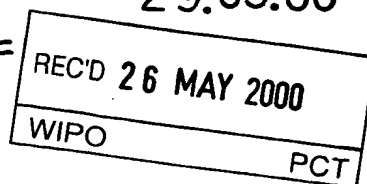


29.03.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月30日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第090311号

出願人

Applicant(s):

セイコーエプソン株式会社
ジェイエスアール株式会社

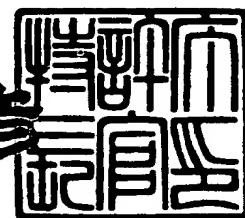
09/701534

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3032546

【書類名】	特許願
【整理番号】	J0073824
【提出日】	平成11年 3月30日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01L 51/00
【発明の名称】	シリコン膜形成方法およびインク組成物
【請求項の数】	13
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】	関 俊一
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】	下田 達也
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】	宮下 悟
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】	古沢 昌宏
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】	湯田坂 一夫
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアー

ル株式会社内
【氏名】 松木 安生
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内
【氏名】 竹内 安正
【特許出願人】
【識別番号】 000002369
【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代表者】 安川 英昭
【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社
【代表者】 松本 栄一
【代理人】
【識別番号】 100093388
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎
【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9
【選任した代理人】
【識別番号】 100095728
【弁理士】
【氏名又は名称】 上柳 雅誉
【選任した代理人】
【識別番号】 100107261
【弁理士】
【氏名又は名称】 須澤 修
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコン膜形成方法およびインク組成物

【特許請求の範囲】

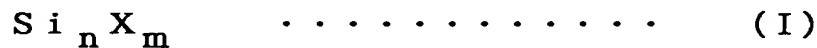
【請求項 1】ケイ素化合物を含有するインク組成物をインクジェット法により基板上にパターン塗布することを特徴とするシリコン膜形成方法。

【請求項 2】前記インク組成物の塗布を不活性雰囲気中でおこなうことを特徴とする請求項 1 記載のシリコン膜形成方法。

【請求項 3】インクジェット法によるシリコン前駆体インク組成物の基板上での塗布後、溶媒を除去する乾燥工程と該塗布膜内で熱分解および／または光分解する工程を経ることを特徴とする請求項 1 および 2 に記載のシリコン膜形成方法。

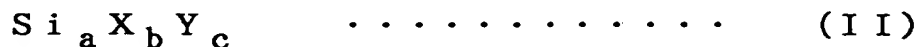
【請求項 4】前記熱および／または光処理により形成されたシリコン膜を更に、レーザー照射処理することによりアモルファスから多結晶状シリコン膜に変換する工程を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のシリコン膜形成方法。

【請求項 5】請求項 1 記載のケイ素化合物が下記一般式 (I) で表されるケイ素化合物であることを特徴とするインク組成物。



(ここで、 n は 3 以上の整数を表し m は $2n-2$ または $2n$ または $2n+2$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)

【請求項 6】請求項 1 記載のケイ素化合物が一般式 (II) で表されるケイ素化合物であることを特徴とするインク組成物。



(ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は 3 以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、 c は 1 以上で a 以下の整数を表す)

【請求項 7】請求項 1 記載のケイ素化合物が請求項 5 および 6 記載のケイ素化合物の混合物であることを特徴とするインク組成物。

【請求項 8】請求項 5 および 7 に記載の前記ケイ素化合物において、 n が 5 または 6 であることを特徴とするインク組成物。

【請求項 9】請求項 6 および 7 に記載の前記ケイ素化合物において、 $a + c$ が 5 または 6 であることを特徴とするインク組成物。

【請求項 10】前記ケイ素化合物を蒸気圧が 0.001～50 mmHg（室温）の少なくとも一つの溶媒に溶解してなることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 11】前記溶媒が炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 10 記載のインク組成物。

【請求項 12】前記ケイ素化合物の濃度が 0.01～10 wt % であることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】前記インク組成物の粘度が 1～50 mPa・s、表面張力が 20～70 dyne/cm であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体用途でのシリコン膜をインクジェット法でパターン形成するためのシリコン前駆体インク組成物およびインクジェット法によるシリコン膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アモルファスシリコン膜やポリシリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やプラズマ CVD、光 CVD 等が利用されており、一般的にはポリシリコンは熱 CVD (J. Vac. Sci. Technology., 14 巻 1082 頁 (1977 年) 参照) で、またアモルファスシリコンはプラズマ CVD (Solid State Com., 17 巻 1193 頁 (1975 年) 参照) が広く用いられており、薄膜トランジスタを有する液晶表示素子、太陽電池などの製造に利用されている。

【0003】

しかしこれらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、プロセス面では以下の点で更なる改良が待たれていた。①気相反応を用いるため気相でシリコンの粒子が発生するため装置の汚染や異物の発生による生産歩留まりが低い。②原料がガス状であるため、表面に凹凸のある基板上には均一膜厚のものが得られにくい。③膜の形成速度が遅いため生産性が低い。④プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である。

【0004】

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみでなく、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高に繋がっている。

【0005】

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平1-29661号公報にはガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されているが、以下のような問題点がある。①原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難である。

【0006】

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許GB-2077710Aに報告されているが、溶媒に不溶なためコーティングによる膜を形成することができない。

【0007】

更に、太陽電池の製造を目的として特開平9-237927号公報にはポリシランの溶液を大面積基板に噴霧し塗布した後、熱分解してシリコン膜を遊離させる方法が開示されている。しかし、炭素を含有するケイ素化合物では、熱分解或いは紫外線照射による光分解では炭素が不純物として多量に残ってしまうため電

気特性の優れたアモルファス或いは多結晶シリコン膜を得ることが困難である。

【0008】

上記シリコン半導体膜は通常、周期律表の第3族元素や第5族元素でドーピングし、p型またはn型の半導体として使用される。これらのドーピングは通常、シリコン膜を形成した後、熱拡散やイオン注入法により行われる。これらのドーピングは真空中で行われるため、プロセスコントロールが繁雑で、特に大型基板上に均一のドーピングされたシリコン膜を形成するのは困難であった。

【0009】

これに対し既記述特開平9-237927号公報にはp型、n型の導電型を与えるアルキル化合物をポリシラン溶液に添加し塗布する方法或いはドーパント源を含有する雰囲気中でポリシラン溶液を塗布した膜を熱分解する方法が開示されている。しかし、前者ではポリシランとドーパント含有アルキル化合物の溶解性の違いから均一にドーピングされた膜が得られなかったり、炭素を含有しているため上述したように最終的に形成された膜に多量の炭素が不純物として残ってしまう。また、後者ではドーピング量の制御が困難である。

【0010】

いずれにしても従来はシリコン膜のパターンを形成する場合には、基板全体に形成したシリコン膜を形成した後、所望のパターンをフォトリソグラフィー、エッチング法により形成する方法が多用され、大面積にわたって素子を形成するには工程数も多く、高価な装置や多種の材料を使用し多大のエネルギーを消費するために生産コストが高いという欠点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、特に大面積の基板にシリコン膜の所望のパターンを有するデバイスの製造において、従来の真空プロセス、フォトリソグラフィー、エッチング、などを行わずに、省エネルギーかつ低コストで安定的にシリコン膜の所望のパターンを形成するためのインクジェット用シリコン前駆体インク組成物およびインクジェット法によるシリコン膜形成方法を提供するものである。また、ホウ素もしくはリンでドーピングされたシリコン膜を形成するデバイスの製造におい

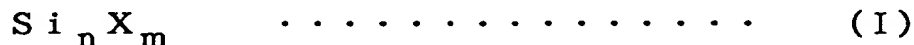
て、インクジェット法によりシリコン膜前駆体として変性ケイ素化合物からなる膜を形成した後、該シリコン前駆体膜を不活性雰囲気中で熱および／または光処理により半導体のシリコンに変換するとともにドーピングも同時に行うことができるシリコン前駆体インク組成物およびインクジェット法によるシリコン膜形成方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、下記一般式（I）および（II）で表されるケイ素化合物ならびにこれらの混合物を、室温での蒸気圧が0.001～50 mmHgである溶媒を用いて調製し、所定の値を満たすインクジェット用インク材料組成物が優れた材料安定性、吐出安定性およびインクジェット法による塗布均一性を有し、さらに該前駆体塗膜を熱および／または光処理することにより溶媒を取り込むことなく良好なシリコン膜に変換され、所望のシリコン膜のパターンを基板上に形成できることを見出し本発明を完成した。

【0013】



（ここで、nは3以上の整数を表しmは2n-2または2nまたは2n+2の整数を表し、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表す）



（ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で2a+c+2以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す）

以下に本発明を詳細に説明する。本発明のインク組成物は、一般式 Si_nX_{2n} （ただし、nは3以上の整数を表し、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表す）ならびに一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、bはa以上で2a+c+2以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す）で表されるケイ素化合物と該ケイ素化合物を溶解するための溶媒

からなり、該溶液が特定の粘度、表面張力、固形分濃度を有するケイ素化合物溶液組成物である。

【0014】

本発明に使用するケイ素化合物は一般式 Si_nX_m （ここで、 n は 3 以上の整数を表し m は $2n-2$ または $2n$ または $2n+2$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す）ならびに一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ （ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は 3 以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、 c は 1 以上で a 以下の整数を表す）で表される。ここで、 n および $a+c$ は 3 以上の整数であるが、環状ケイ素化合物の熱力学的安定性、溶解性、精製の容易性などの点で n および $a+c$ が 5～10 程度、特に 5 あるいは 6 の環状ケイ素化合物が好ましい。5 より小さい場合にはケイ素化合物自体が環による歪みにより不安定になるため取り扱いに難点が生じる。また n が 10 より大きい場合にはケイ素化合物の凝集力に起因する溶解性の低下が認められ使用する溶媒の選択が狭まる。

【0015】

また、本発明に使用する環状ケイ素化合物の一般式 Si_nX_m および一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ の X は水素原子および／またはハロゲン原子である。環状ケイ素化合物はシリコン膜への前駆体化合物であるため、熱および／または光の処理で最終的にはアモルファス或いは多結晶状シリコンにする必要があり、ケイ素－水素結合、ケイ素－ハロゲン結合は上記の処理で開裂し新たにケイ素－ケイ素結合が生じ最終的にシリコンへと変化されるものである。ハロゲン原子としては、通常フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子であり、上記結合開裂の点で塩素、臭素が好ましい。 X は水素原子単独またはハロゲン原子単独でもよいし、水素原子とハロゲン原子の総和は $2n$ になるような部分ハロゲン化環状ケイ素化合物でもよい。

【0016】

本発明の一般式 Si_nX_m で表されるケイ素化合物の具体例としては、ヘキサクロルシクロトリシラン、トリクロルシクロトリシラン、オクタクロルシクロテ

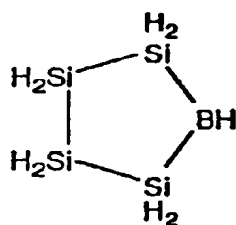
トラシラン、テトラクロルシクロテトラシラン、デカクロルシクロペンタシラン、ペンタクロルシクロペンタシラン、ドデカクロルシクロヘキサシラン、ヘキサクロルシクロヘキサシラン、テトラデカクロルシクロヘプタシラン、ヘプタクロルシクロヘプタシラン、ヘキサブromoシクロトリシラン、トリブromoシクロトリシラン、ペンタブromoシクロトリシラン、テトラブromoシクロトリシラン、オクタブromoシクロテトラシラン、テトラブromoシクロテトラシラン、デカブromoシクロペンタシラン、ペンタブromoシクロペンタシラン、ドデカブromoシクロヘキサシラン、ヘキサブromoシクロヘキサシラン、テトラデカブromoシクロヘプタシラン、ヘプタブromoシクロヘプタシランなどのハロゲン化環状ケイ素化合物、シクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン、シクロオクタシランなどの水素化環状ケイ素化合物を挙げることができ、これらは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】

さらに、これらのシラン化合物は必要に応じてホウ素化合物やリン化合物などの第三族あるいは第五族の元素で変性した化合物を使用することもできる。変性シラン化合物の具体例としては、炭素原子を含まないものが好ましく、一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ (ここで、Xは水素原子および/またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aおよびcは3以上の整数を表しbはa以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表す) で表される変性ケイ素化合物が挙げられる。具体例としては、下記式で表される変性シラン化合物を挙げることができる。

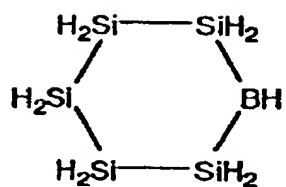
【0018】

【化1】



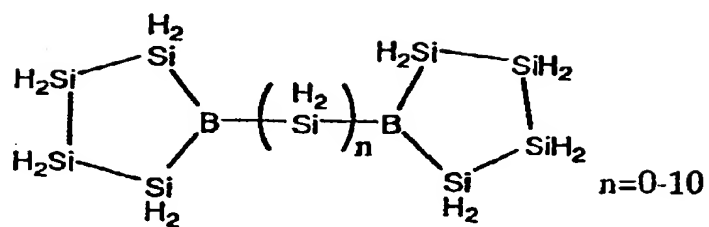
【0019】

【化2】



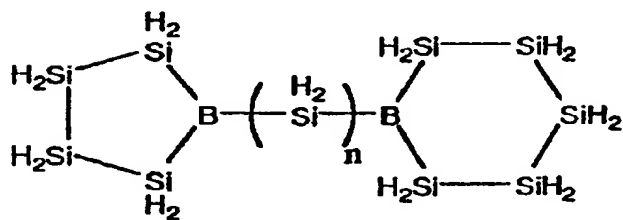
【0020】

【化3】



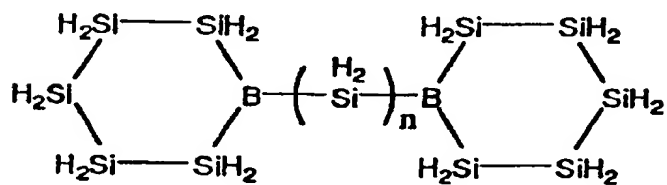
【0021】

【化4】



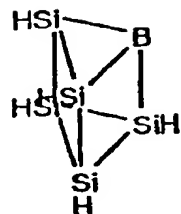
【0022】

【化5】



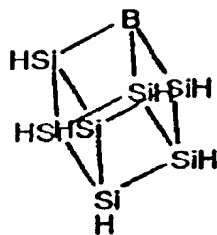
【0023】

【化6】



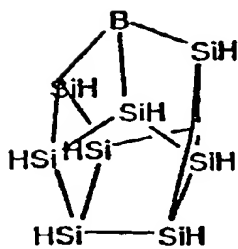
【0024】

【化7】



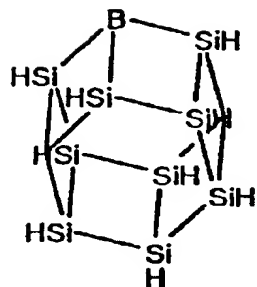
【0025】

【化8】



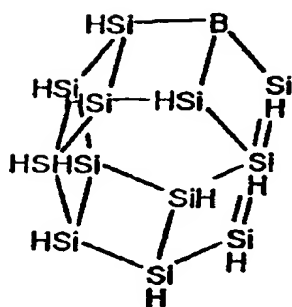
【0026】

【化9】



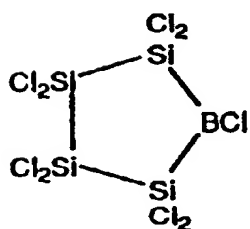
【0027】

【化10】



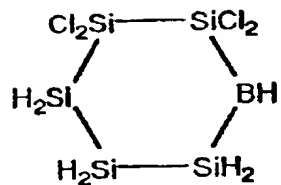
【0028】

【化11】



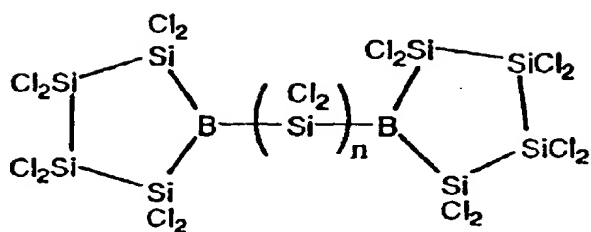
【0029】

【化12】



【0030】

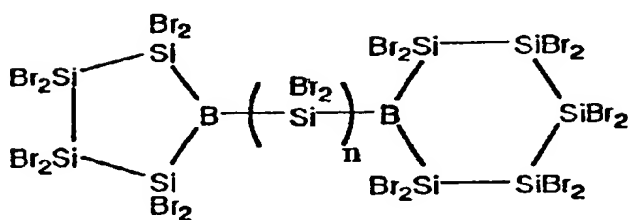
【化13】



$n=0-10$

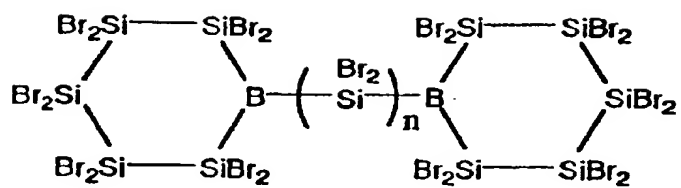
【0031】

【化14】



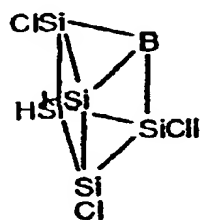
【0 0 3 2】

【化 1 5】



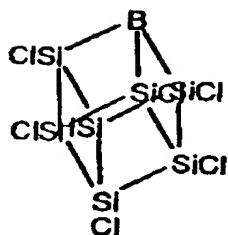
【0 0 3 3】

【化 1 6】



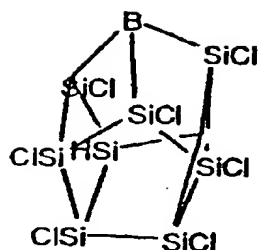
【0 0 3 4】

【化 1 7】



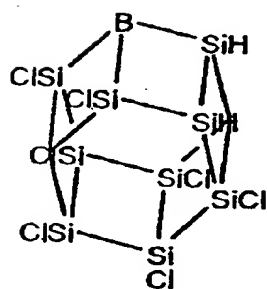
【0035】

【化18】



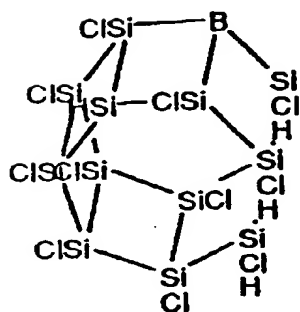
【0036】

【化19】



【0037】

【化20】



【0038】

本発明の変性シラン化合物は、変性シラン化合物のみで使用してもよいし、変性されていない前記シラン化合物と混合して使用することができる。変性シラン

化合物と変性されていないシラン化合物との混合割合はホウ素あるいはリンの変性元素の含有率により異なるが、ケイ素原子に対して変性元素が 1 p p b ~ 25 % 程度である。

【0039】

本発明の組成物は上記環状ケイ素化合物を溶媒に溶解した溶液からなる。本発明で使用する溶媒は室温での蒸気圧が 0.001 ~ 50 mmHg である。蒸気圧が 50 mmHg より高い場合には、インクジェット法で液滴を吐出する際に乾燥によるノズル詰まりが起こりやすく、安定な吐出が困難となる。一方、蒸気圧が 0.001 mmHg より低い場合には吐出したインクの乾燥が遅くなり環状ケイ素化合物に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコン膜が得られ難い。

【0040】

本発明で使用する溶媒としては、環状ケイ素化合物を溶解し溶媒と反応しないものであれば特に限定されないが、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、デカン、トルエン、キシレン、シメン、デュレン、インデン、ジペンテン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキシルベンゼンなどの炭化水素系溶媒の他、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、*p*-ジオキサンなどのエーテル系溶、さらにプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノンなどの極性溶媒を挙げることができる。これらの内、環状ケイ素化合物の溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましい溶媒としては炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。

【0041】

本発明のインクジェット用インク組成物は、溶質として上記ケイ素化合物およ

び／または変性ケイ素化合物との混合物と、また溶媒として上記例示のものからなる。溶質の濃度は所望のシリコン膜厚に応じて調製することができるが、0.01～10wt%が好ましい。0.01%より薄い場合は、均一な塗布膜が得られず、必要膜厚を得るためには吐出回数を増やす必要がある。10%より濃い場合は粘度が高くなり、吐出に影響を与える。

【0042】

これらの溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコーン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。これらの溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコーン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。このノニオン系表面張力調節材は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止しに役立つものである。

【0043】

かかる非イオン性界面活性剤としては、フッ化アルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、又はオキシアルキル基を有するポリエーテルアルキル系界面活性剤を挙げることができる。前記フッ素系界面活性剤としては、 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O$ （プルロニックL-35） C_9F_{17} 、 $C_9F_{17}O$ （プルロニックP-84） C_9F_{17} 、 C_9F_7O （テトロニック-704）（ C_9F_{17} ）₂などを挙げることができる。（ここで、プルロニックL-35：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量1,900；プルロニックP-84：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量4,200；テトロニック-704：旭電化工業（株）製、N,N,N',N'-テトラキス（ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体）、平均分子量5,000）などを挙げることができる。

【0044】

これらのフッ素系界面活性剤の具体例としては、エフトップEF301、同E

F303、同EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（B. M-Chemie社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann社製）などを挙げる事ができる。

【0045】

又ポリエーテルアルキル系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどを挙げる事ができる。

【0046】

これらのポリエーテルアルキル系界面活性剤の具体例としては、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同52、同72、同92、アラッセル20、エマゾール320、ツイーン20、同60、マージ45（いずれも（株）花王製）、ノニボール55（三洋化成（株）製）などを挙げる事ができる。上記以外の非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体などがあり、具体的にはケミスタット2500（三洋化成工業（株）製）、SN-EX9228（サンノプロコ（株）製）、ノナール530（東邦化学工業（株）製）などを挙げる事ができる。

【0047】

かくして調製した環状ケイ素化合物溶液の粘度は1～50mPa・sの範囲に入るものである。粘度が1mPa・sより小さい場合にはノズル周辺部がインクの流出により汚染され易く、また粘度が50mPa・sより大きい場合は、ノズ

ル孔での目詰まり頻度が高くなり円滑な液滴の吐出が困難となる。

【0048】

さらに、かくして調製した環状ケイ素化合物溶液の表面張力は $20 \sim 70 \text{ dy n/cm}$ の範囲に入るものである。表面張力が 20 dy n/cm 未満であると、インク組成物のノズル面に対する濡れ性が増大するため飛行曲がりが生じ易くなる。また、 70 dy n/cm を超えるとノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0049】

本発明で使用するインクジェット方式の液滴吐出装置は任意の液滴を一定量吐出できるものであれば如何なる機構のものでもよく、特に数十 ng 程度の液滴を形成、吐出できる圧電素子を用いたインクジェット方式、ヒーターの熱エネルギーを利用して気泡を発生させるバブルジェット方式などいずれの方式のものでも構わない。さらに必要に応じてスピコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、カーテンコート等の一般的な塗布方式を組み合わせることもできる。上記インクジェット方式でシリコン前駆体のインク材料を塗布するときの雰囲気は通常アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス中であり、温度はインク材料の特性により室温から 100°C 程度まで適宜選ぶことができる。

【0050】

本発明のインクジェット方式でシリコン前駆体の吐出に使用する基板については特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、ITOなどの透明電極、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステンなどの金属基板、さらにこれらの金属を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

【0051】

本発明の環状ケイ素化合物の塗膜を形成されたシリコン材料は、熱処理および/または光処理に供される。これらの処理を行う場合の雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気中で行うが必要に応じて水素などの還元性ガスをこれらに少量混合して使用することもできる。熱処理は、インクを塗布後、溶媒の除去と金属シリコン膜への変換を目的に行うものである。乾燥処

理は溶媒の沸点（蒸気圧）、圧力および環状ケイ素化合物の熱的挙動により適宜定めれば良く、特に限定されるものではない。金属シリコン膜への変換は通常アルゴン雰囲気あるいはアルゴン／水素中で100～800℃程度で、好ましくは200～600℃程度で、さらに好ましくは300℃～500℃程度である。

【0052】

また、本発明の環状ケイ素化合物の塗膜を形成されたシリコン材料は上記のような熱処理により溶媒を除去した後、不活性ガス雰囲気中で光処理に供される。溶媒可溶性の環状ケイ素化合物は本光処理により開環反応により溶媒不溶性の強靱な塗膜になるだけでなく光学的電気的特性に優れたシリコン塗膜に変換される。

【0053】

本発明で使用する光の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源は一般には、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長は環状ケイ素化合物および光開環ケイ素化合物塗膜が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが通常170nm～600nmである。また、多結晶状シリコン膜への変換効率の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は通常室温～1500℃であり、得られるシリコン膜の半導体特性に応じて適宜選ぶことができる。

【0054】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】

インク組成物の粘度および表面張力は20℃での値である。

【0056】

(実施例1)

シクロペンタシラン 0.05 g をデカヒドロナフタレン 7 g、テトラヒドロナフタレン 3 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物溶液を調製した。この溶液の粘度は $3.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 33 dy n/cm であった。図1はインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物インク1を圧電素子からなるインクジェットヘッド2を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板3にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で 200°C で乾燥した後、 500°C で熱分解を行ったところ、図1(b)および(c)に示した膜厚350オングストロームの金属シリコン膜(直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域)5のパターンが得られた。(b)は断面図であり、(c)は(b)を上から見た図である。このシリコン膜のESCAによる表面組成分析をおこなったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 300 mJ/cm^2 で照射し、図1(d)に示した多結晶シリコン膜(直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域)6のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は80%であった。

【0057】

(実施例2)

ヘキサクロルシクロヘキシラン 0.2 g をシクロヘキシルベンゼン 5 g、シメン 5 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物溶液を調製した。この溶液の粘度は $4.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 32 dy n/cm であった。図2はインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物インク7を圧電素子からなるインクジェットヘッド2を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板8にパターン塗布を行った。この基板を5%水素を含むアルゴン雰囲気中で 250°C で乾燥した後、さらに500Wの高圧水銀ランプで30分間紫外線を照射したところ、図2(b)および(c)に示した膜厚800オングストロ

ームの金属シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 9 のパターンが得られた。このシリコン膜を ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。このアモルファス状シリコン膜をアルゴン/水素雰囲気中でさらに 800°C の熱処理を行い、図 2 (d) に示した結晶化率 50% の多結晶シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 10 のパターンを得た。

【0058】

(実施例 3)

1-ボラペンタプリズマン 0.1 g をテトラヒドロナフタレン 7 g、シクロヘキシルベンゼン 3 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物溶液を調製した。この溶液の粘度は $4.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 36 dyne/cm であった。図 3 はインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物インク 11 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 2 を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板 3 にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で 250°C で乾燥した後、 500°C で熱分解を行ったところ、図 3 (b) および (c) に示した膜厚 700 オングストロームの金属シリコン膜 (直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域) 13 のパターンが得られた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析をおこなったところケイ素原子とホウ素原子のみを検出し、その比は 5 : 1 であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 350 mJ/cm^2 で照射し、図 3 (d) に示した多結晶シリコン膜 (直径 $50 \mu\text{m}$ の膜領域) 14 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 75% であった。

【0059】

(実施例 4)

1-ホスホシクロペンタシラン 0.05 g をデカヒドロナフタレン 8 g、シクロヘキシルベンゼン 2 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物溶液を調製した。こ

の溶液の粘度は $4.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 36 dy n/cm であった。図 4 はインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物インク 15 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 2 を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板 8 にパターン塗布を行った。この基板を 5 % 水素を含むアルゴン雰囲気中で 250°C で乾燥した後、 500°C で熱分解を行い、さらに 500 W の高圧水銀ランプで 10 分間紫外線を照射したところ、図 4 (b) および (c) に示した膜厚 250 \AA の金属シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 17 のパターンが得られた。このシリコン膜を ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子とリン原子のみを検出し、その比は 5 : 1 であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100 % アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 300 mJ/cm^2 で照射し、図 4 (d) に示した多結晶シリコン膜 ($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域) 18 のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は 75 % であった。

【0060】

(実施例 5)

シクロヘキシラン 0.5 g をデカヒドロナフタレン 5 g 、テトラヒドロナフタレン 5 g の混合溶媒に溶かしたケイ素化合物溶液を調製した。この溶液の粘度は $5.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 34 dy n/cm であった。図 5 はインクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示したものである。上記ケイ素化合物インク 19 を圧電素子からなるインクジェットヘッド 2 を用いてアルゴン雰囲気下でポリイミドフィルム基板 8 にパターン塗布を行った。この基板をアルゴン雰囲気中で 200°C で乾燥した後、 500 W の高圧水銀灯を照射しながら 350°C で光分解と熱分解を行ったところ、図 5 (b) に示した膜厚 800 \AA の金属シリコン膜 (直径 $70 \mu\text{m}$ の膜領域) 22 のパターンを得た。このシリコン膜を ESCA による表面組成分析をおこなったところケイ素原子のみを検出した。さこのシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100 % アモルファス状態であった。

【0061】

(実施例6)

1-ボラシクロペンタシラン0.01gとシクロヘキシラン0.1gをテトラヒドロナフタレン5g、シクロヘキシルベンゼン5gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物(p型)溶液を調製した。この溶液の粘度は $3.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 35 dyne/cm であった。次に、1-ホスホシクロペンタシラン0.01gとシクロヘキシラン0.1gをテトラヒドロナフタレン5g、シクロヘキシルベンゼン5gの混合溶媒に溶かしたケイ素化合物(n型)溶液を調製した。この溶液の粘度は $3.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 36 dyne/cm であった。図6はインクジェット法によるn型およびp型シリコン薄膜のパターン形成を示したものである。ケイ素化合物(n型)インク23ならびにケイ素化合物(p型)インク24を圧電素子からなるインクジェットヘッド2を用いてアルゴン雰囲気下で石英基板8にパターン塗布を行った。この基板を5%水素を含むアルゴン雰囲気中で 250°C で乾燥した後、 500°C で熱分解を行い、図6(b)および(c)に示したn型シリコン膜($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域)25、p型シリコン膜($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域)26のパターンを得た。このシリコン膜をESCAによる表面組成分析を行ったところn型においてはケイ素原子とリン原子の比が $50:1$ 、p型においてはケイ素原子とリン原子の比が $50:1$ であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 320 mJ/cm^2 で照射し、図6(d)に示したn型およびp型多結晶シリコン膜($50 \times 50 \mu\text{m}$ の膜領域)のパターンを得た。ラマンスペクトルの結果から結晶化率は75%であった。

【0062】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、シリコン前駆体材料組成物をインクジェット法でパターン塗布し、熱および/または光のエネルギーにより、従来のシリコン膜形成方法とは異なる新しい液相プロセスで、電子材料として所望のシリコ

ン膜を形成することができる。

【0063】

本発明では、従来のCVD法と異なりシリコン膜形成時に粉末の発生を防止でき、大掛かりな真空プロセスを用いないので、高価な装置を必要としないのみならず大面積の基板上にも容易にかつ必要最低限量の材料で成膜できる。さらにホトリソグラフィ・エッチングのプロセスを経ることなくシリコン膜パターンを形成することができるので、シリコン膜を有するLSI、薄膜トランジスター、光電変換装置、及び感光体などの半導体デバイスを低コストかつ省エネルギープロセスで製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 インクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【図2】 インクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【図3】 インクジェット法によるp型シリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【図4】 インクジェット法によるn型シリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【図5】 インクジェット法によるシリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【図6】 インクジェット法によるn型およびp型シリコン薄膜のパターン形成を示す図。

【符号の説明】

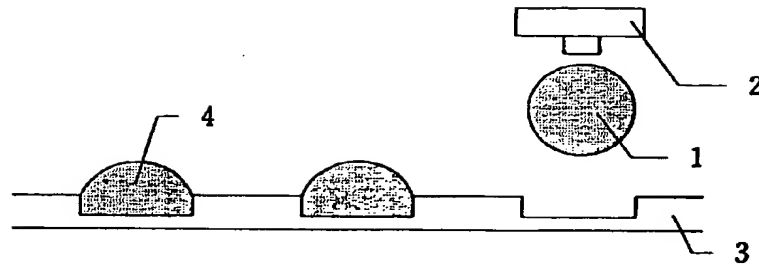
1. ケイ素化合物インク
2. インクジェットヘッド
3. 石英基板（直径50 μ mの円形溝パターンを形成したもの）
4. ケイ素化合物インク（塗布インク）
5. アモルファス状シリコン膜
6. 多結晶状シリコン膜
7. ケイ素化合物インク
8. 石英基板（50 \times 50 μ mの正方形溝パターンを形成したもの）
9. アモルファス状シリコン膜
10. 多結晶状シリコン膜
11. ホウ素変性ケイ素化合物インク

- 1 2. ホウ素変性ケイ素化合物インク（塗布インク）
- 1 3. アモルファス状変性（p 型）シリコン膜
- 1 4. 多結晶状変性（p 型）シリコン膜
- 1 5. リン素変性ケイ素化合物インク
- 1 6. リン素変性ケイ素化合物インク（塗布インク）
- 1 7. アモルファス状変性（n 型）シリコン膜
- 1 8. 多結晶状変性（n 型）シリコン膜
- 1 9. ケイ素化合物インク
- 2 0. ポリイミドフィルム基板
- 2 1. ケイ素化合物インク（塗布インク）
- 2 2. アモルファス状シリコン膜
- 2 3. ケイ素化合物（n 型）インク
- 2 4. ケイ素化合物（p 型）インク
- 2 5. アモルファス状（n 型）シリコン膜
- 2 6. アモルファス状（p 型）シリコン膜
- 2 7. 多結晶状（n 型）シリコン膜
- 2 8. 多結晶状（p 型）シリコン膜

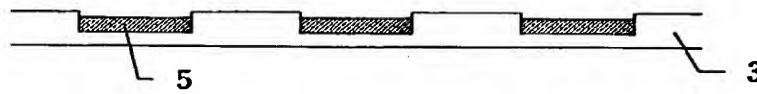
【書類名】 図面

【図 1】

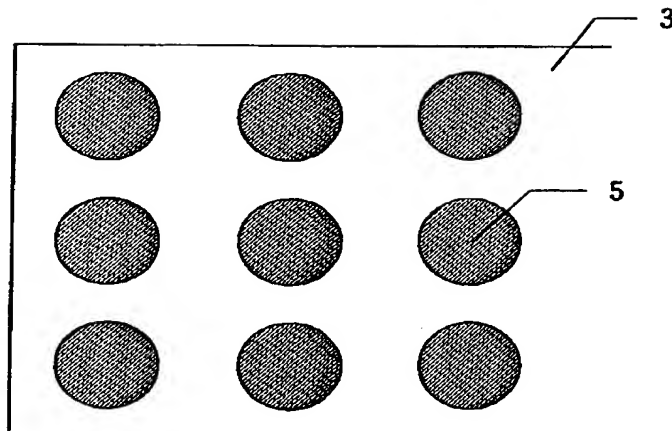
(a)



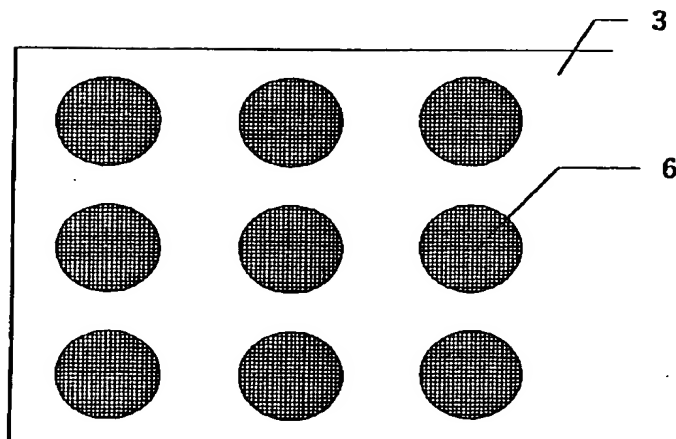
(b)



(c)

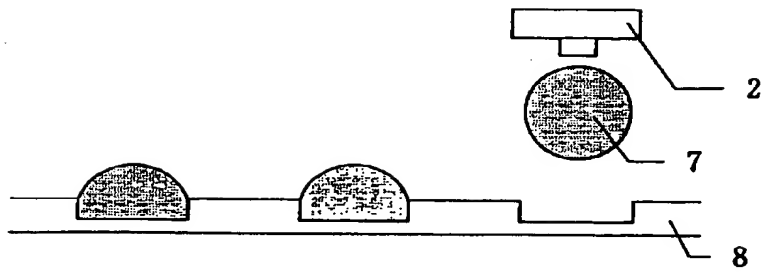


(d)

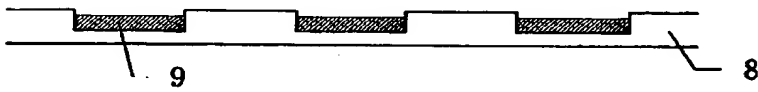


【図 2】

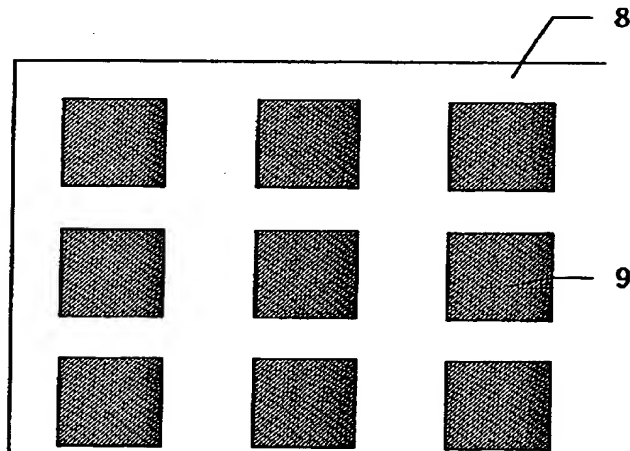
(a)



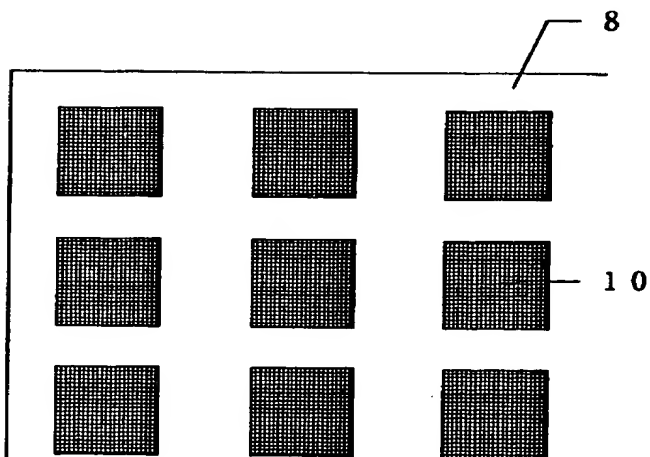
(b)



(c)

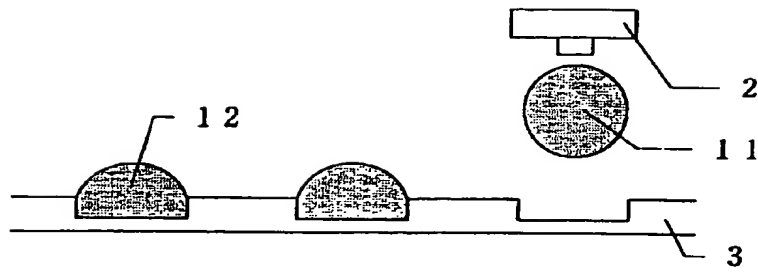


(d)

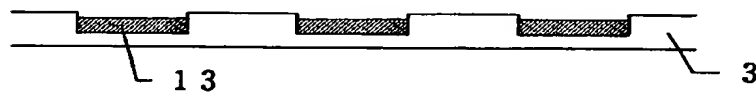


【図3】

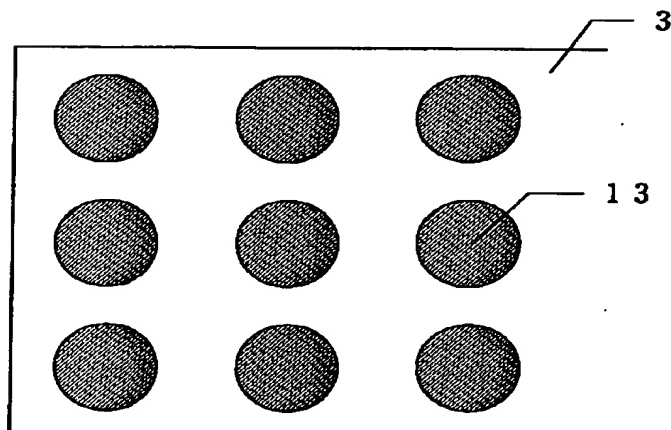
(a)



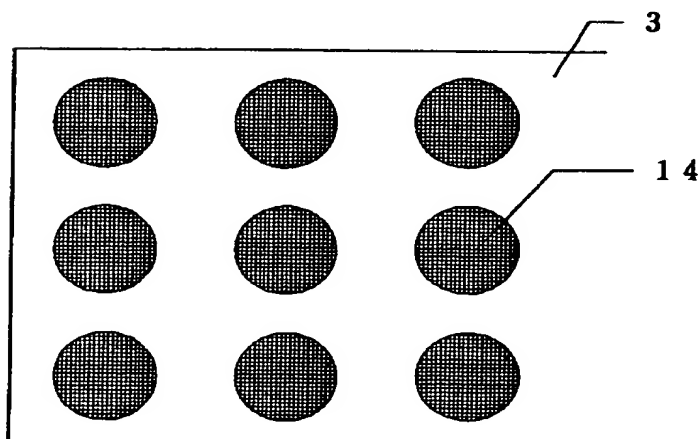
(b)



(c)

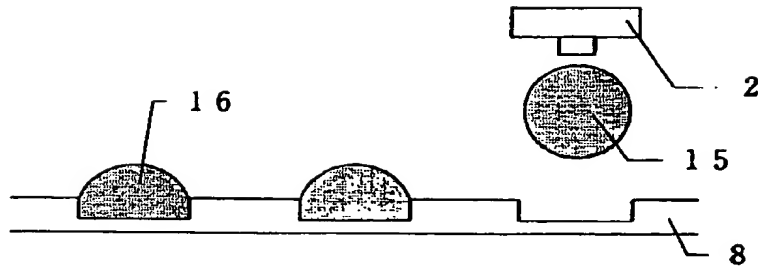


(d)

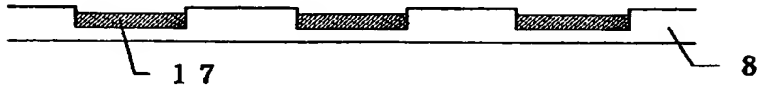


【図4】

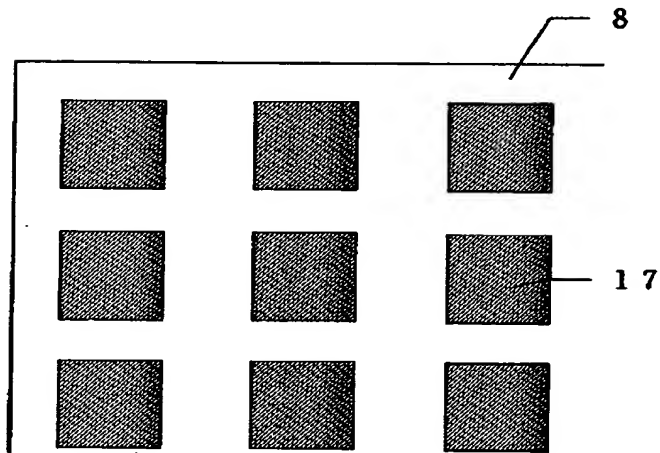
(a)



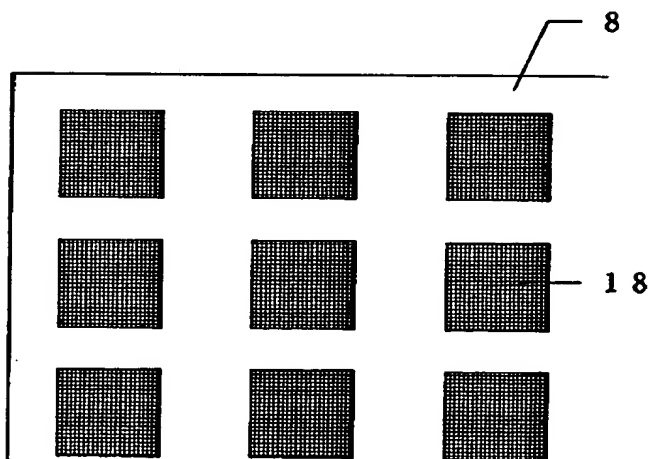
(b)



(c)

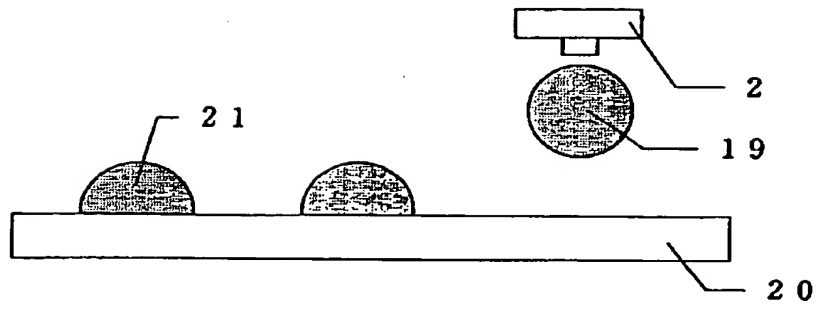


(d)

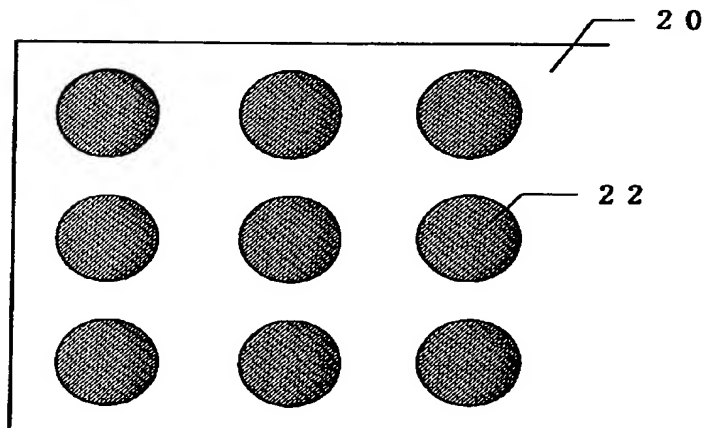


【図 5】

(a)

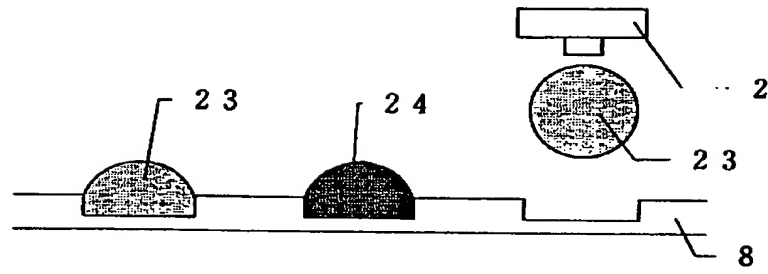


(b)

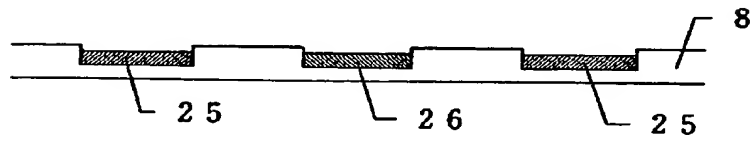


【図 6】

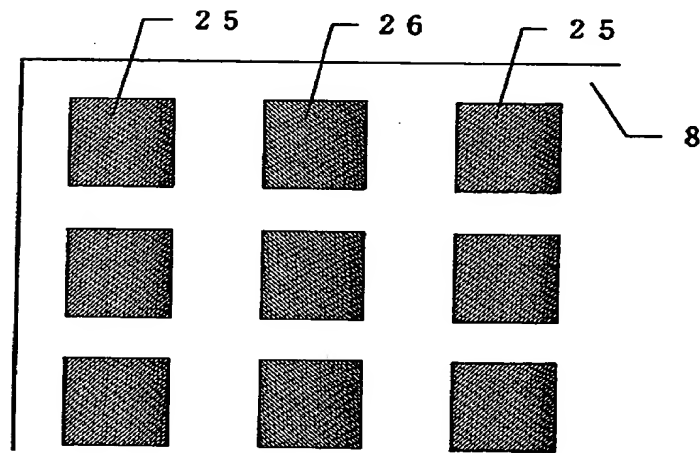
(a)



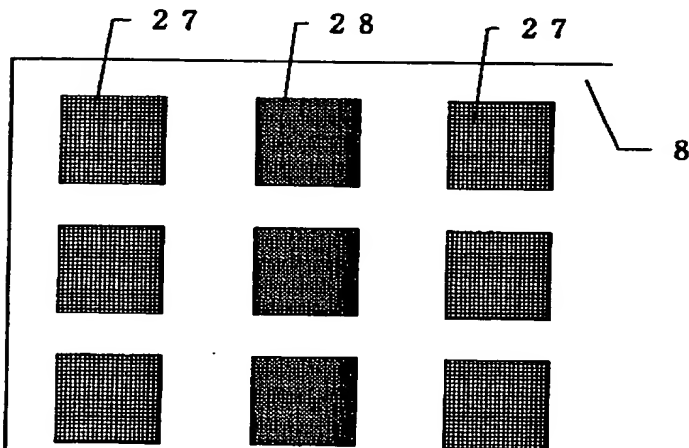
(b)



(c)



(d)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】特に大面積の基板にシリコン膜の所望のパターンを有するデバイスの製造において、従来の真空プロセス、フォトリソグラフィ、エッチング、などを行わずに、省エネルギーかつ低コストなプロセスで安定的にシリコン膜の所望のパターンを形成するためのインクジェット用シリコン前駆体インク組成物およびインクジェット法によるシリコン膜形成方法を提供すること。

【解決手段】シリコン前駆体インク組成物 1 をインクジェットヘッド 2 により基板 3 に吐出し、シリコン前駆体のパターンを形成した後、熱および／または光処理により該シリコン前駆体をアモルファス状シリコン膜 5 および多結晶状シリコン膜 6 に変換する。

【選択図】図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名 セイコーエプソン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社



1

2